

0716653-1

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Каратаева Фарида Хайдаровна

**СТЕРЕОДИНАМИКА И ТАУТОМЕРИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ
ПРОИЗВОДНЫХ ЧЕТЫРЕХКООРДИНИРОВАННОГО
ФОСФОРА**

02.00.08 - химия элементоорганических соединений

02.00.04 - физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Казань 2000

Работа выполнена в лаборатории исследования структуры
органических соединений Казанского государственного
университета

Официальные
оппоненты

Доктор химических наук, профессор
Л.П. Олехнович
Доктор физико-математических наук,
профессор А.В. Ильясов
Доктор химических наук, профессор
Г.А. Кутырев

Ведущая
организация

Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва)

Защита состоится «22» июня 2000 года в 14 часов
на заседании Диссертационного Совета Д 053.29.03 по защите
диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук
при Казанском государственном университете (420008, Казань, ул.
Кремлевская, 18, Бутлеровская аудитория).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
Казанского государственного университета.

Отзывы на диссертацию просим присылать по адресу
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18. Научная библиотека КГУ

Автореферат разослан «22» июня 2000 го.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА

КФУ



0000947899

Ученый секретарь

Диссертационного Совета Д 053.29.03

Доктор химических наук, профессор

И.В. Коновалова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Изучение строения и внутримолекулярных превращений органических производных четырехкоординированного фосфора является одной из важнейших и интенсивно развиваемых областей современной элементоорганической химии. Пространственная структура молекул предопределяет условия протекания химических реакций и в значительной степени определяет реакционную способность веществ. При этом конформационный анализ органических и элементоорганических соединений представляет собой весьма стройную систему взглядов с установленными общими закономерностями пространственной структуры циклических и ациклических молекул, в то время как стереодинамические превращения молекул, выступающие как элементарная стадия в других превращениях (например, таутомерных), часто допускают альтернативную интерпретацию. В ряду экспериментальных методов решение таких тонких задач наиболее эффективно методом ЯМР, дающем прямую структурную информацию о конфигурации, конформации и таутомерном состоянии. Сведения об исследовании сложного химического обмена в отдельных классах фосфорорганических соединений (ФОС) немногочисленны. В этом плане исследования новых таутомерных и стереодинамических процессов с участием атома фосфора современными физическими (ЯМР-, ИК-спектроскопия, РСА) и теоретическими (полуэмпирические квантово-химические расчеты) методами актуальны и перспективны, поскольку именно эти процессы во многом определяют химические и другие свойства (рострегулирующие, пестицидные, антивирусные и т.д.) фосфорсодержащих молекул.

В настоящей работе изложены результаты исследования методом мультядерной спектроскопии ЯМР с вариацией температуры и концентрации растворов внутримолекулярной подвижности органических производных четырехкоординированного фосфора ациклического и циклического строения, а также некоторых близких по структуре соединений, не содержащих атом фосфора.

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории изучения структуры органических соединений (НИЛ ИСОС) химического факультета Казанского государственного университета, является частью исследований по основному научному направлению химического факультета: «Строение и реакционная способность органических, элементоорганических и координационных соединений». В различные периоды времени она была поддержана грантами на проведение научных исследований: Программы «Университеты России» (1992-1994 г.г.), Международного научно-

го фонда на долгосрочное исследование (ISF Long-term Research Grants Program, фонд Сороса, 1994, 1995 г.г.), Российского фонда фундаментальных исследований (1995-1997 г.г., 1997-1999 г.г., N 95-03-09249, 97-03-3206, 96-03-33550, 2000-2002 г.г. 00-03-32791a).

Целью данной работы является исследование стереохимической нежесткости органических производных четырехкоординированного фосфора методами мультитядерной спектроскопии ЯМР с привлечением расчетного моделирования (полуэмпирические квантово-химические расчеты) и данных ИК-спектроскопии и РСА.

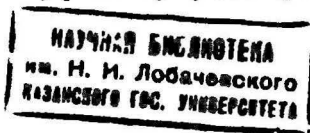
Было осуществлено решение следующих задач :

- установление общих ЯМР-спектральных и структурных признаков процессов сложного химического обмена, включающего стереодинамические и таутомерные процессы, в растворах N-(тио)фосфорил(тио)амидов с последующим использованием их для анализа внутримолекулярной динамики N-дифосфорилированных амидов и N-(тио)фосфорил(тио)мочевин, содержащих краун- и открытоцепной фрагменты; разработка методологических основ совместного использования результатов одномерной, двумерной спектроскопии ЯМР и методов расчетного моделирования.
- изучение строения и внутримолекулярных превращений циклов малого (пяти-), среднего (шести- и восьмичленных) и большего (каликсарены и краун-эфиры) размеров, содержащих и не содержащих внутрициклический атом фосфора; определение преимущественной конформации и конформационного равновесия; выявление общих спектроструктурных корреляций, важных для дизайна новых типов соединений.

В качестве объектов исследования были выбраны соединения, представляющие интерес как с точки зрения большой практической значимости (среди них выявлены препараты с высокой инсектицидной, фунгицидной, гербицидной, и антивирусной активностью), так и в плане изучения общетеоретических проблем химии, поскольку они являются удобными объектами для изучения механизмов реакций, перегруппировок, конформационных и таутомерных превращений, электронных эффектов, взаимного влияния атомов и функциональных групп, водородного связывания и т.д.

Научная новизна и выносимые на защиту положения:

- Впервые методом мультитядерного ДЯМР и расчетного моделирования (полуэмпирические квантово-химические расчеты) проведено систематическое и всестороннее исследование строения и внутримолекулярной динамики N-(тио)фосфорил(тио)амидов и N-дифосфориламидов в растворах. Определена общая схема внутримолекулярных переходов, включаю-



щая вращение вокруг связей C-N и P-N, прототропию, фосфорилотропию, ацилотропию и перегруппировку $P=S \rightarrow P=O$.

- Впервые методом ДЯМР с привлечением расчетного моделирования изучена N-бензоил(ацетил)амидотиофосфат \rightarrow N-тиобензоил(ацетил)амидофосфатная перегруппировка в растворах, протекающая как переход одной динамической системы в другую, каждая из которых представляет собой многокомпонентное равновесие различных таутомерных форм.

- Впервые проведено полное всестороннее исследование методом ДЯМР 1H , ^{13}C , ^{31}P и двумерной спектроскопии ЯМР 1H (NOESY) строения и динамических свойств N-(тио)фосфорил(тио)мочевин, содержащих краун- и открытоцепной фрагменты, в растворах; установлено, что таутомерные переходы сопровождаются конформационными превращениями макромолекул с реализацией двух форм с различным расположением N-заместителей относительно открытоцепного и краун-фрагментов. Впервые проведена ЯМР 1H , ^{13}C , ^{31}P -спектральная идентификация фосфорилотропной перегруппировки в краун-содержащих N-(тио)фосфорил(тио)-мочевинах.

- Установлена возможность осуществления необратимой изомеризации пятичленных циклических эфиров арилфосфоновых кислот в бициклические бензоксафосфорины, обладающие кислотной OH-функцией.

- Проведен конформационный анализ ряда пяти-, шести- и восьмичленных гетероциклов, содержащих и не содержащих внутрициклический атом фосфора; разработан и апробирован способ определения числа конформеров, участвующих в быстром конформационном обмене.

- Методами спектроскопии ДЯМР изучены внутримолекулярные превращения некоторых производных каликс[4]аренов в растворах. Показано, что в зависимости от типа и места замещения реализуются конформации конус, ванна (1,3-альтернат) и частичный конус. Установлены причины, стабилизирующие каждую из конформаций.

Научно-практическая значимость работы состоит в том, что автором систематизированы экспериментальные результаты по изучению методом мультядерного ДЯМР динамических свойств подвижных фосфорсодержащих молекул ациклического и циклического строения. Полученные нами данные по исследованию особенностей пространственного и электронного строения N-(тио)фосфорил(тио)амидов способствуют созданию полной схемы внутримолекулярных превращений и выявлению общих динамических свойств этих молекул. Методологические аспекты работы по исследованию конформационных свойств гетероциклов средних и больших размеров, установленные в ней структурные и спектроскопические (ЯМР) закономерности обладают предсказательной силой и могут

быть использованы для создания, изучения и анализа новых типов гетероциклических соединений.

Апробация работы и публикации.

Основные результаты работы доложены и обсуждены на III Всесоюзной конференции по спектроскопии ЯМР тяжелых ядер (Иркутск, 1989), Всесоюзной конференции по химии и технологии производства и практического применения органических соединений (Тбилиси, 1990), на X Европейском Симпозиуме по спектроскопии полимеров (С.-Петербург, 1992), на конгрессе Ампера (Казань, 1994), на Всесоюзных Семинарах по спектроскопии ЯМР (Москва, 1995-1998), на XX Международном Симпозиуме по макроциклической химии (Иерусалим, 1995), на 13 Международном Симпозиуме по экспериментальной спектроскопии ЯМР (Париж, 1996), на V Международной летней школе по супрамолекулярной химии (Устронь, Польша, 1996), XI Международной конференции по химии фосфорных соединений (Казань, 1996), на II-V Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (1996-1999), на IV Международной конференции по каликсаренам (Парма, Италия, 1997), на 7 Международном Семинаре по супрамолекулярным соединениям (Пардубица, Чехия, 1997), на IV Всероссийском Семинаре по магнитному резонансу (Ростов-на-Дону, 1998), на X Международном Симпозиуме по каликсаренам (Варшава, 1998), на XII Международной конференции по химии фосфорных соединений (Киев, 1999), на III Всероссийской конференции «Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях» (Казань, 2000).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 32 статьи в отечественных и зарубежных журналах, тезисы 37 докладов на Международных, Российских и региональных конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка литературы и изложена на 300 страницах машинописного текста, содержит 56 таблиц, 39 рисунков, три диаграммы. Библиография включает 304 наименования.

В первой главе кратко приводятся известные сведения о строении производных N-(тио)фосфорил(тио)амидов, полученные главным образом с использованием методов ИК-спектроскопии и РСА. Основная часть главы посвящена исследованию методами ДЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P с развязкой и без развязки от протонов и двумерной спектроскопии ЯМР ^{31}P 2МОС NOESY строения и динамических свойств производных N-(тио)фосфорил(тио)амидов, классифицированных как совокупность внутримолекулярных процессов, протекающих в растворах этих соединений, с разной скоростью; приведены и проанализированы данные теоретического анализа стереоизомерных и таутомерных форм в газовой фазе в сравнении

с выводами, полученными методом ЯМР; обсуждены факторы, благоприятствующие прохождению тех или иных процессов и стабилизации различных форм. Во второй главе сообщается о результатах впервые проведенного исследования методом ДЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P и двумерной спектроскопии ЯМР ^1H (NOESY) строения и динамических свойств N-(тио)фосфорил(тио)мочевин, содержащих краун- и открытоцепной фрагменты. Обсуждается вопрос о вовлечении в общую схему внутримолекулярных превращений, определенную для N-(тио)фосфорил(тио)амидов, новых процессов, связанных с наличием в молекулах стереонежестких макрогетероциклов и длинноцепочечных фрагментов. Глава 3 посвящена исследованию внутримолекулярных превращений гетероциклов среднего размера: сообщается о новой в химии фосфорорганических соединений перегруппировке - необратимой изомеризации арилфосфонатов фосфоланового ряда в соединения бензоксафосфориновой структуры. Изучению методами спектроскопии ЯМР внутримолекулярных превращений различных замещенных каликс[4] аренов в растворах в сравнении с данными других физических методов исследования (ИК-спектроскопия и РСА) посвящена глава 4.

Совокупность всех полученных в работе результатов и сделанных выводов вносит существенный вклад в перспективное научное направление в физической химии и химии элементоорганических соединений - внутримолекулярные превращения органических производных четырехкоординированного фосфора циклического и ациклического строения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

I. Структура и внутримолекулярная подвижность N-(тио)фосфорил(тио)амидов

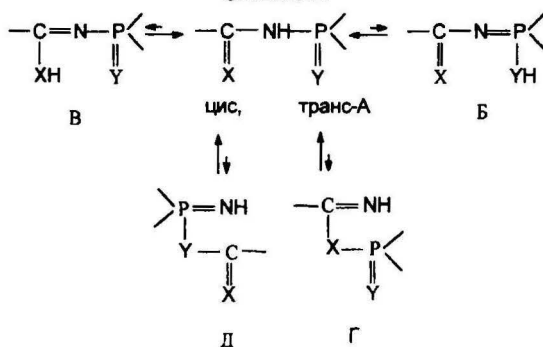
С точки зрения приложения метода динамического ЯМР наиболее привлекательными являются соединения, внутримолекулярную динамику которых в растворах определяет несколько процессов, протекающих одновременно с разной скоростью. Именно к таким соединениям относятся N-(тио)фосфорил(тио)амиды $\text{R}^1\text{-(X)C-NH-P(Y)(OR}^2\text{)}_2$ ($\text{R}^1=\text{Ph, Me}$; X=O, S; Y=O, S ; $\text{R}^2=\text{OCH}_3, \text{OPr-i}$), содержащие подвижный протон NH , (тио)карбонильную и (тио)фосфорильную группы, способные достаточно легко мигрировать от одного центра к другому. В связи с этим следовало ожидать, что такие соединения будут склонны к различного рода изомеризациям. В отличие от систем с двухсторонним обменом, в спектрах ЯМР которых отслеживаются соответствующие индикаторные сигналы, в данном случае индикаторными является практически весь спектр ЯМР.

Но появляется неоднозначность при выборе фактически реализующихся форм, связанная как с близостью значений химических сдвигов аналогичных структурных элементов в различных формах, так и с появлением дополнительных сигналов в спектрах ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P .

Отсюда следует, что спектральный образ каждого из процессов должен формироваться из совокупности согласованных между собой соответствующих характеристик в спектрах ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P с учетом такой же согласованности всех спектральных параметров, описывающих сопутствующие процессы.

Нами проведено исследование строения и динамических свойств N-(тио)фосфорил(тио)бенз(ацет)амидов с варьированием типа растворителя, концентрации и температуры растворов. Изучением концентрационной зависимости величины химического сдвига протона NH в растворе CCl_4 показано, что при концентрациях 5 % и ниже исследуемые соединения находятся в мономерной форме. На основе комплексного анализа данных спектров ДЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P определена схема сложного внутримолекулярного обмена с реализацией различных таутомерных форм (схема 1). Температурная эволюция спектров ЯМР является достаточно сложной и для каждого конкретного соединения определяется относительными скоростями нескольких внутримолекулярных процессов.

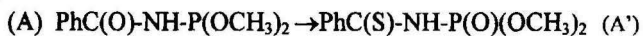
СХЕМА I



В бензамидах стремление к копланарности неподеленной электронной пары атома азота с π -электронной системой ароматического ядра повышает барьер вращения вокруг связи C-N. Поэтому для них выявлена предпочтительность амидной формы А с транс-ориентацией протона NH и C=X относительно связи C-N. В N-диизопропокси(тио)фосфорил(тио)бензамидах с X, Y=O, O и O, S зафиксирована прототропия (Б, В) и перегруппировка $\text{P}=\text{S} \rightarrow \text{P}=\text{O}$ (О, S), а с X, Y=S, S и S, O - фосфорилотропия (Г). Величина свободной энергии активации перехода из амидной формы в совокупность

таутомерных форм ΔG_{333}^- , полученная на основе данных температурно-зависимых спектров ЯМР ^1H , составляет 71.3 (О,О)-78.6 кДж/моль (О,С).

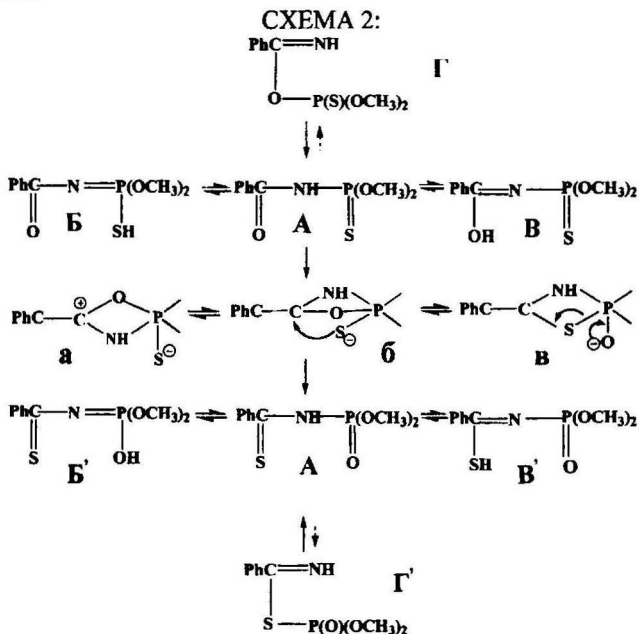
ЯМР-спектральная интерпретация N-бензоил(ацетил)амидотиофосфат→N-тиобензоил(ацетил)амидофосфатной перегруппировки. Впервые перегруппировка $\text{P}=\text{S} \rightarrow \text{P}=\text{O}$ была описана для третичных N-тиофосфориламидов с заместителями Me и Ph у атома N (DeBruin K.E., Boros E.E., 1989 г.). Авторы отвергли возможность ее прохождения для вторичных амидов из-за существования их в значительной степени в фосфимидной форме. Однако данные, полученные нами, показали, что указанная перегруппировка имеет место практически во всех вторичных N-тиофосфориламидах. На примере N-диметокситиофосфорилбензамида проведено изучение $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{P}=\text{S}$ перегруппировки в растворах CCl_4 и d-толуола:



Спектр ЯМР ^{31}P в CCl_4 при 298 К содержит три сигнала при δ_{P} 68.8 (71.5%), 58.75 (2.38 %) и 0.9 м.д. (26.12%), принадлежащие трем таутомерным формам, выбор которых произведен на основе совокупного анализа температурно-зависимых спектров ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P с развязкой и без развязки от протонов. Анализ мультиплетов в последних обязателен из-за участия этих соединений в различных обменных процессах с реализацией как форм, содержащих протон в амидофосфорильной триаде (типа А,Б, схема 2), так и форм типа В и Г с атомом водорода в ацилоамидном фрагменте, которые характеризуются различной температурно-зависимой формой мультиплетов. В данном случае каждый из них представляет собой дублет септетов за счет спин-спинового взаимодействия ядра фосфора с шестью протонами двух групп OCH_3 и протонами NH (А,А') или SH (Б) и соответствует нахождению протона у фосфорсодержащей группы. Главным признаком, доказывающим прохождение перегруппировки $\text{P}=\text{S} \rightarrow \text{P}=\text{O}$ с образованием второй стабильной амидной формы А' является согласованное появление сигналов NH (^1H), $\text{P}=\text{O}$ (^{31}P) и $\text{C}=\text{S}$ (^{13}C). Индивидуальный сигнал $\text{C}=\text{S}$ формы А' (198-210 м.д.) отсутствует, но сигнал при δ_{C} 167.5 м.д. может быть связан с образованием промежуточных форм (а, б, в, схема 2), каждой из которых может принадлежать дублет септетов при $\delta_{\text{P}=\text{O}}$ 0.9 м.д. в спектре ЯМР ^{31}P . Анализ температурных изменений (298-343 К) в резонансной области $\text{P}-\text{O}$ позволил сделать вывод о реализации быстрого протонного обмена $\text{B}' \rightleftharpoons \text{A}' \rightleftharpoons \text{B}'$ (схема 2) для бензтиоамида в растворе CCl_4 .

В растворе d-толуола наличие в каждой из резонансных областей $\text{P}=\text{S}$ и $\text{P}=\text{O}$ трех сигналов разной интенсивности, сливающихся в интервале 298-373К, свидетельствует о быстром протонном обмене типа

$B(B') \rightleftharpoons A(A') \rightleftharpoons B(B')$ в каждом из бензамидов независимо друг от друга. Имеются также сигналы фосфорилотропных форм Γ и Γ' . Таким образом, процесс прохождения N-бензоил(ацетил)амидтио-фосфат \rightarrow N-тиобензоил(ацетил)амидофосфатной перегруппировки в растворах сопровождается внутримолекулярными миграциями амидного протона и (тио)фосфорильной группы в каждом из бенз(тио)амидов и в сущности представляет собой сложное равновесие двух динамических систем, которое представлено на схеме 2:

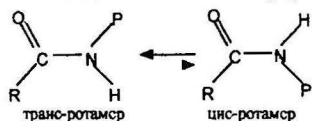


Расчетное моделирование перегруппировки $P=S \rightarrow P=O$ с точки зрения значений теплот образования различных форм показал, что в конечном продукте прототропная форма B' на -12.7 и -10.8 ккал/моль более стабильна, чем формы транс- и цис- A' соответственно, что объясняет экспериментальный факт отсутствия индивидуального сигнала $C=S$ как основного признака амидной формы A' и является аргументом в пользу достоверности ЯМР-интерпретации процесса $P=S \rightarrow P=O$, как перехода одной динамической системы в другую.

Расчет геометрических параметров форм A , A' показал, что в форме транс- A связи $P=S$ и $C=O$ имеют *анти-клинальную* ориентацию (58.3° , совпадает с экспериментом), стерически благоприятную для протекания перегруппировки. В форме A' , наоборот, связи $N-H$ и $P=O$ почти заслоне-

ны (8.65^0), а связи $P=O$ и $C=S$ имеют транс-ориентацию, при которой для осуществления обратной перегруппировки имеются стерические препятствия со стороны групп $OSCH_3$.

ЯМР 1H , ^{13}C и ^{31}P - спектральное исследование строения N-диизопропокси(тио)фосфорил(тио)ацетамидов. Присоединение к атому углерода электронодонорного заместителя, например, метильного приводит к понижению степени двоевязанности связи $C-N$, а, следовательно, к снижению барьера вращения вокруг нее, что создает возможность существования двух плоских конформаций - *цис*- и *транс*-, надежно регистри-



руемых методом спектроскопии ЯМР. Эволюция изменения формы и положения сигналов протона NH и группы Me для N-диизопропокси(тио)фосфорил(тио)ацетамида в растворе CD_2Cl_2

показана на рис. 1.

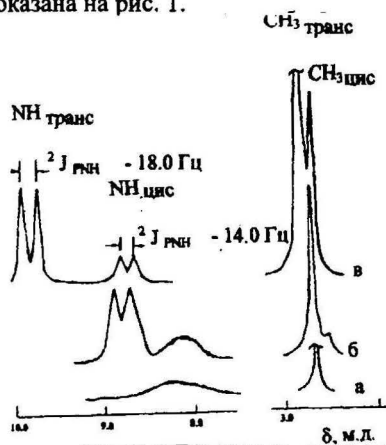


Рис. 1. Спектр ЯМН 1H . Раствор в CD_2Cl_2 .

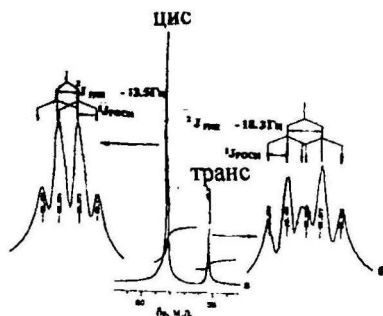


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{31}P , Раствор в CD_3CN .

Соотношение форм *транс*:*цис* в растворе CD_3CN меняется на обратное (20:80), что установлено с помощью сравнительного анализа спектров ЯМР ^{31}P с развязкой и без развязки от протонов (рис.2) и 1H . По появлению дополнительных сигналов в низкотемпературных спектрах ЯМР ацетамидов зафиксирована прототропия (форма В, схема1), в высокотемпературных - фосфорилотропия (Г) и перегруппировка $P=S \rightarrow P=O$ ($X, Y=O, S$)

Интересным и весьма сложным примером таутомерной системы является N-диизопропокси(тио)фосфорилметилтиоамид $CH_3-C(S)-NH-P(O)(OPr-i)_2$ (рис. 3).

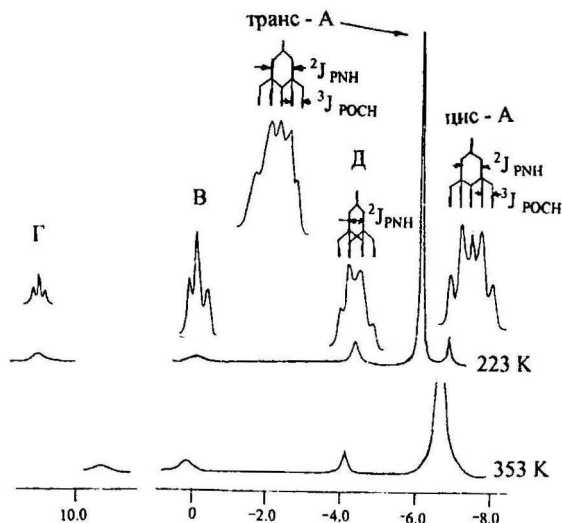
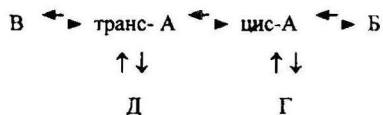


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{31}P с развязкой и без развязки от протонов для $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NHP}(\text{O})(\text{OPr-}i)_2$.

Здесь анализом мультиплетов ($^2J_{\text{PNH}}$, $^3J_{\text{POCH}}$) в спектрах без развязки от протонов и в сравнении с данными спектров ЯМР ^1H и ^{13}C выявлена следующая схема сложного обмена (обозначения форм даны в соответствии со схемой 1):

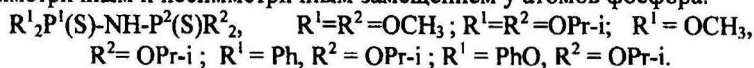


В двумерном спектре ЯМР ^{31}P 2 МРС NOESY, как и следовало ожидать, кросс-пики наблюдаются только между сигналами транс- и цис- амидных форм, характеризую процесс вращения вокруг связи С-Н как процесс со средней скоростью обмена ($\Delta G^\ddagger 57\text{--}60.4$ кДж/моль). Анализом стерических соотношений в молекулах в соответствии с величиной стереоспецифичной геминальной константы $^2J_{\text{PNH}}$, полученной из наблюдаемых спектров транс-, цис-ротамеров, определена взаимная ориентация связей N-H и P=O(S), возможность миграций протона NH к реакционным центрам X, Y (прототропия) в обоих ротамерах, а также предпочтительность миграции

(тио)фосфорильной группы к гетероатому X в транс-ротамере и (тио)ацильной группы к гетероатому Y в цис-ротамере.

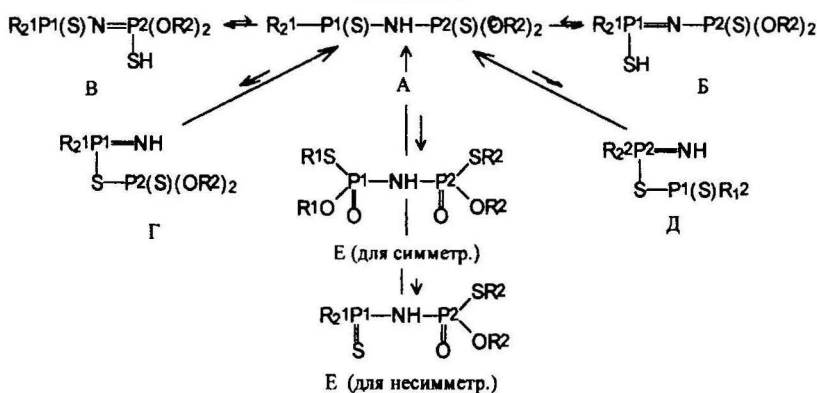
2. Внутримолекулярные перегруппировки в N-диалкокситиофосфорилдиалкокситиофосфирамидах.

С целью выявления внутримолекулярных процессов в N-дифосфорилированных амидах в растворах, их взаимосвязи, а также спектральных параметров, характеризующих их, мы провели сравнительный анализ температурно-зависимых спектров ЯМР ^1H и ^{31}P производных с симметричным и несимметричным замещением у атомов фосфора.



Полученные при этом результаты представлены на схеме 3:

СХЕМА 3



Анализ температурных спектров ЯМР ^{31}P симметрично замещенных соединений в CD_3CN показал: в интервале 323-233K наряду с сигналом доминирующей фосфазо-формы имеются дополнительные сигналы при 23.5-28.0 м.д. формы Е (схема 3) со смешанным окружением ядра фосфора, и, что важно, дополнительные слабоинтенсивные сигналы групп SCH_3 и SPr-i этой формы присутствуют и в спектрах ПМР; имеются АВ-квадруплеты ($^2J_{\text{PP}}$ 29.1-25.4 Гц,) неразличимых в данном случае фосфимидных форм Б,В и сигналы также неразличимых форм Г, Д, доля которых уменьшается почти вдвое в интервале 323-233 К. Раздельное положение сигналов форм Б и В и отсутствие их уширения во всем температурном диапазоне свидетельствует о необратимом характере фосфамидофосфимидной перегруппировки в симметрично замещенных соединениях.

Анализом спектров ЯМР ^{31}P и ПМР несимметрично замещенных аналогов в растворе CDCl_3 в интервале 298-213 установлено, что доминирующей формой является одна из фосфимидных форм Б или В (вероятнее всего В). Сравнение интегральных интенсивностей сигналов форм NH и SH показало, что доля амидной формы убывает в ряду растворителей $\text{CD}_2\text{Cl}_2 > (\text{CD}_3)_2\text{CO} > \text{CD}_3\text{CN}$. Отмечено возрастание величины константы $^2J_{\text{PP}}$ (20.1-22.73 Гц) в фосфимидной форме по сравнению с фосфазо-формой (12 Гц). В спектре ЯМР ^{31}P имеются также сигналы форм Г, Д, образованных при миграции тиофосфорильных групп, и формы со смешанным окружением ядра фосфора Е (OCH_3 , SCH_3) (схема 3).

Величина δ_{P} усредненного сигнала фосфазо-формы А (δ_{P} 59.6 м.д.), равная среднему между значениями $\delta_{\text{P}}^{1,2}$ химически неэквивалентных фосфимидных форм Б и В (63.7 и 55.5 м.д.), а также его уширение свидетельствуют об обратимости фосфамидо \rightleftharpoons фосфимидо перегруппировки в несимметрично замещенных производных в отличие от симметрично замещенных производных. В процесс обмена вовлекается перегруппировка $\text{P}=\text{S} \rightarrow \text{P}=\text{O}$ (форма Е'), что расширяет общую схему обмена и находится в согласии с выявленными нами внутримолекулярными процессами в производных N-(тио)фосфорил(тио)амидов.

3. Расчетное моделирование таутомерных форм производных N-(тио)фосфорил(тио)амидов.

Отсутствие литературных данных по теоретическому анализу структуры и динамики N-(тио)фосфорил(тио)амидов, относящихся как к энергетике внутримолекулярных переходов (стабильность форм), так и к геометрии образованных структур, побудило нас провести полуэмпирические расчеты таутомерных форм соединений с различной комбинацией заместителей R^1 и R^2 (Ph Me, Ph Et, Ph Pr-i, Me Me, Me Et, Me Pr-i) и гетероатомов X, Y (OO, SS, OS, SO) в газовой фазе и сравнить их с экспериментальными результатами ДЯМР в условиях сложного химического обмена.

Одним из конкретных вопросов теоретического исследования явилось изучение характера распределения электронной плотности (ЭП) на ядрах фосфора в таутомерных формах, представляющей собой по сути основу для прогноза ключевого в данном случае параметра ЯМР - величины химического сдвига δ_{P} этих форм. Расчет показал слабое изменение ЭП на атоме фосфора в транс-, цис-амидных и двух прототропных формах Б, В (подтверждает экспериментальный факт близости значений δ_{P} в спектрах ЯМР ^{31}P и соответствует равновесию $\text{B} \rightleftharpoons \text{A-транс} \rightleftharpoons \text{A-цис} \rightleftharpoons \text{Б}$) и значительные изменения ЭП в фосфорилотропной форме (диаграмма 1). Ус-

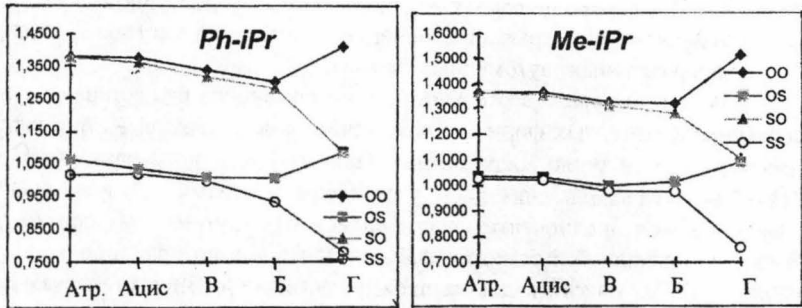
тановлено также, что величина константы $^2J_{\text{PNH}}$ увеличивается с понижением электронной плотности на фосфоре, а усредненная вицинальная константа $^3J_{\text{POCH}}$, вообще говоря неиспользуемая в структурном анализе, в данном случае тонко отражает изменение электронной плотности на ядре фосфора в различных таутомерных формах.

Нас интересовала возможность одновременного существования нескольких таутомерных форм, а также стабильность каждой из них в терминах разностей теплот образования. При этом величины разностей $\Delta(-\Delta\text{H}) = -1 \div -7$ ккал/моль считались удовлетворительными с точки зрения энергетической предпочтительности возможных таутомерных переходов. В качестве исходной рассматривалась транс-форма, которая в большинстве случаев фактически является преимущественной. Энергетическая стабильность формы оценивалась сравнением величин $-\Delta\text{H}$ рассматриваемой и транс-формы. Чем больше величина $|\Delta(-\Delta\text{H})|$, тем менее стабильна данная форма. Диаграмма 2 дает представление о соотношении величин $-\Delta\text{H}$ в различных формах.

В процессе расчетов осуществлялось наблюдение за геометрическими (плоские и двугранные углы) параметрами молекул: Угол C-N-P иллюстрирует участие неподеленной пары атома азота в сопряжении молекулы. В N-(тио)фосфорил(тио)амидах с любой комбинацией гетероатомов и заместителей R^1 и R^2 во всех формах данный угол находится в пределах $124\text{--}136^\circ$ и характеризует уплощение во фрагменте C-N-P. Определение двугранных углов $\text{C}^\alpha\text{--C--N--P}$, H--N--C=X и H--N--P=Y , H--N--P=Y и угла между проекциями связей C=X и P=Y на одну плоскость проводилось с целью получения полного представления о пространственном строении молекул и на основе сравнительного анализа с данными ЯМР выявления стерической предпочтительности внутримолекулярных переходов.

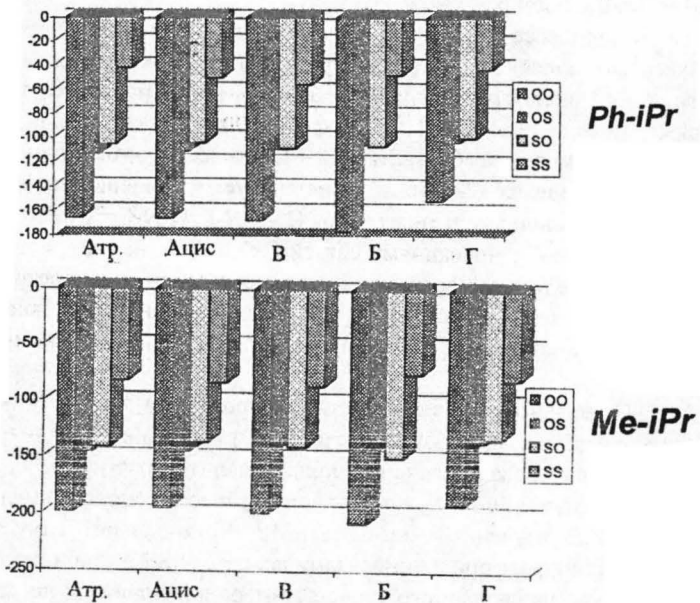
С целью оценки значимости электронных и стерических вкладов в энергию стабилизации ($-\Delta\text{H}$, диаграмма 2) различных таутомерных формы проанализировали значения полной энергии этих форм $E_{\text{полн}}(\text{ев})$ и ее вкладов - электронной $E_{\text{эл}}$ и ядерной $E_{\text{яд}}$ энергий для соединений, достаточно полно изученных методом ЯМР. Установлено, что в N-диизо-пропокси(тио)фосфорил(тио)бензамидах с $\text{X}, \text{Y} = \text{SS}$ в стабилизацию экспериментально наблюдаемого транс-ротамера вносят вклад не стерические, как в соединениях с OO , OS , SO , а электронные эффекты, возникающие из-за сближения фенильной и изо-пропоксильных групп, что согласуется и с соотношением величин $E_{\text{полн}}$ в транс- и цис-ротамерах соединения с SS . Угловые характеристики, полученные нами из анализа значений стереоспецифичных геминальных констант $^2J_{\text{PNH}}$ в спектрах ЯМР ^1H цис-,

Диаграмма 1



Значения положительных зарядов на атоме фосфора в таутомерных формах

Диаграмма 2

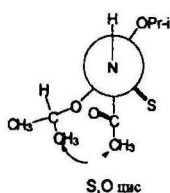
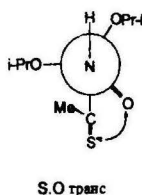


Значения средних теплот образования для таутомерных форм

Обозначение форм-в соответствии со схемой 1

транс-ротамеров с рассмотрением проекций Ньюмена, а также путем расчета демонстрируют удовлетворительное соответствие между собой. Расчет показал отсутствие влияния стерических условий (взаимная ориентация связей N-H, C=X и P=Y) для прототропных переходов и, вместе с тем, предпочтительность фосфорилотропной перегруппировки в транс-ротамере и ацилотропной перегруппировки в цис-ротамере, что с учетом реализации единственного транс-ротамера в растворах хорошо согласуется с экспериментом.

В N-диизопропокси(тио)фосфорил(тио)ацетамидах транс-форма А в соединениях с X,Y=O,S и S,O более стабильна по сравнению с цис-А, но причины стабилизации транс-ротамеров здесь различны. Так, в соединении с X,Y=S,O имеют место соотношения $E_{\text{пол}}^{\text{транс}} < E_{\text{пол}}^{\text{цис}}$ и $E_{\text{ад}}^{\text{транс}} < E_{\text{ад}}^{\text{цис}}$, которые в O,S меняются на обратные. Рассмотрение проекций Ньюмена для транс и цис-ротамеров тиацетамида (SO) с учетом вычисленных углов и величин стереоспецифичных констант $^2J_{\text{PNH}}$ показало, что дестаби-

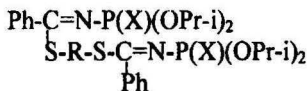
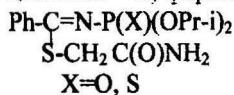


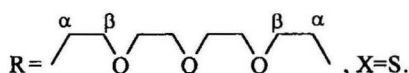
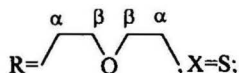
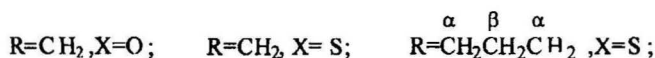
лизация цис-ротамера обусловлена сближением групп CH₃ у OPr-i, приводящим к увеличению $E_{\text{ад}}$. Стабилизация транс-ротамера, по-видимому, обязана электронным взаимодействиям за счет сближения гетероатомов S и O

(анти-клинальная ориентация связей C=S и P=O) и, следовательно, увеличению значения $E_{\text{эл}}^{\text{транс}}$.

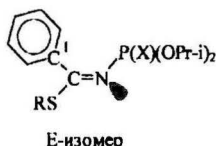
4. Строение и внутримолекулярные превращения N-(тио)фосфорио(тио)мочевин, содержащих краун- и открытоцепной фрагменты

С целью получения ЯМР-спектральных характеристик в отсутствие химического обмена с последующим использованием их для сравнительного анализа систем со сложным химическим обменом было проведено изучение структуры N-(тиофосфорил)-S-органилбензимиidotиаатов с одним и двумя имидотиольными фрагментами, моделирующими одновременно прототропную (с позиций ЯМР ^{31}P) и фосфорилотропную (с позиций ЯМР ^{13}C) формы.



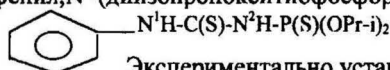


Близость ЯМР-спектральных характеристик отражает структурную однородность бензимиодитиоатов в растворах. Величины $\delta(P=O)$, $(P=S)$ и $\delta(C=N)$ находятся в полном соответствии с данными по δ_r и δ_c для амидной, прототропной и фосфорилотропной форм. Величина стереоспецифичной вицинальной константы $^3J_{PNCC}$ 9.1-10.0 Гц характеризует дисрасположение групп $P(X)(OPr-i)_2$ и Ph (E-изомер).



Увеличение размера стереонежесткого связующего фрагмента R приводит к удвоению сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C в интервале 298-353 К, обязанное реализации двух конформаций молекул с несимметричным расположением жестких имидитиольных заместителей относительно него.

Методом ДЯМР 1H , ^{13}C , ^{31}P и полуэмпирическими квантово-химическими расчетами изучено строение и внутримолекулярные свойства N-фенил, N'-(диизопропокситиофосфорил)тиомочевны.

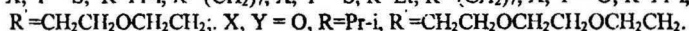
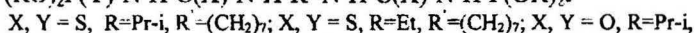


Экспериментально установлено неучастие протона N^1H во внутримолекулярных прототропных переходах; подобно N-тиофосфорилтиоамидам прототропия (формы Б, В) наблюдается именно в пентаде-
 $C(S)-N^2H-P(S) < : Ph-N^1H-C=N^2-P(S) < , Ph-N^1H-C(S)-N^2=P < .$



С использованием величины стереоспецифичной геминальной константы $^2J_{PNH}$ и квантово-химических расчетов (AM1) определено преимущество Z,E-формы (связи N^1-Ph и $C=S$ - Z-ориентированы относительно связи $C-N^1$, а связи $C=S$ и N^2-P имеют E-ориентацию относительно $C-N^2$).

Методом ДЯМР 1H , ^{13}C и ^{31}P исследовано строение и динамические свойства N,N'-бис(тио)фосфорил(тио)мочевин, содержащих открытоцепной фрагмент в растворах CD_2Cl_2 , CD_3CN , $(CD_3)_2CO$ и DMSO (373-183 К):



Эти соединения содержат четыре подвижных протона NH, четыре потенциальных реакционных центра $P=Y$ и $C=X$ и стереохимически не-

жесткий связующий фрагмент R. Экспериментально установлено, что каждый из структурных элементов участвует в разнообразных обменных процессах, приводящих к сильному усложнению спектров ЯМР. Наглядное представление об этом дают температурные и концентрационные изменения спектров ЯМР ^1H в резонансной области наиболее важных в диагностическом смысле протонов амидной (NH), прототропных (SH) и фосфорилотропной ($=\text{NH}$) форм для $\text{N,N}'$ -бис-[диизопропоксиитофосфориламинотиокарбонил]-диаминогептана [$\text{R}=(\text{CH}_2)_7$, $\text{X}=\text{Y}=\text{S}$] (рис. 4).

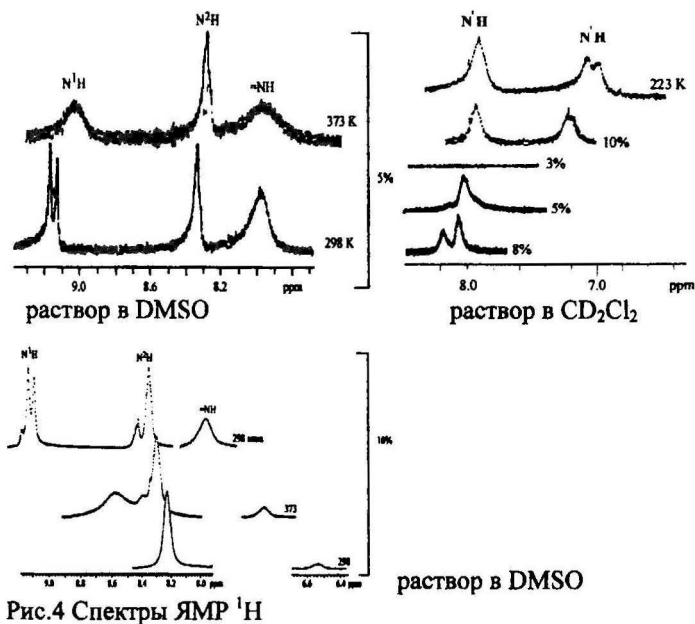
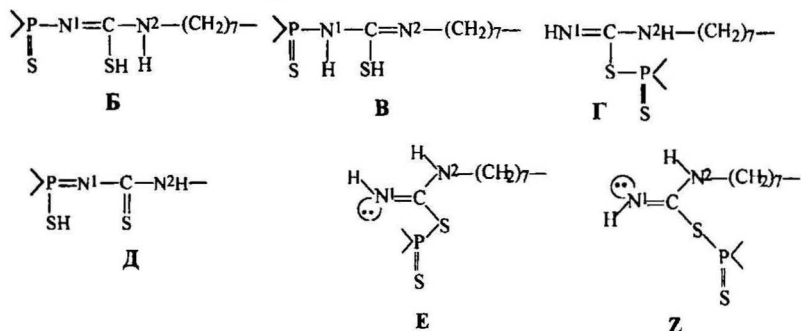


Рис.4 Спектры ЯМР ^1H

Совокупный спектральный анализ с привлечением двумерных спектров ЯМР ^1H (NOESY) позволил зафиксировать следующие процессы: внутримолекулярный обмен амидных протонов $\text{N}^1\text{H} \leftrightarrow \text{N}^2\text{H}$ [регулируется концентрацией и температурой растворов в CD_2Cl_2 и $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$], существенно затрудняющий вращение вокруг связи $\text{C}-\text{N}^1$ и обуславливающий жесткие стерические требования к молекулам, где оба протона транс-ориентированы относительно связи $\text{C}=\text{S}$ и имеют взаимную цис-ориентацию; прототропию с участием обоих амидных протонов (формы Б,В,Д); фосфорилотропию (Г) с реализацией Z,E-изомеров относительно

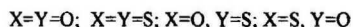
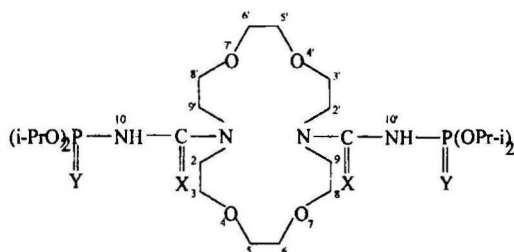
связи $N^1=C$ в растворе $(CD_3)_2CO$ при 203 К; конформационные превращения макромолекул с реализацией двух структур - симметрично линейной K_1 (доминирующая) и структуры K_2 , образованной за счет склонности макромолекулы к самоассоциации по циклическому типу с обязательным участием связей $C=S$ и $P-S$.



Структурные преобразования тиомочевин в растворах DMSO характеризуются перераспределением интегральных интенсивностей сигналов соответствующих форм в спектрах ЯМР ^{31}P в интервале 298-373-298 К. По-видимому, в интервале 298-373 К благодаря сольватирующему воздействию DMSO облегчается поэтапный разрыв внутримолекулярных водородных связей: сначала BMBC, приводящих к образованию формы Б, и, как следствие, сдвиг равновесия, в сторону более устойчивой в этих условиях форме В, затем разрыв BMBC, формирующих форму В. Конформационные превращения ($K_1 \rightleftharpoons K_2$) макромолекул характеризуются появлением второго набора сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C , причем соотношение форм в интервале 373-298 К меняется на обратное ($K_1:K_2=25:75\%$).

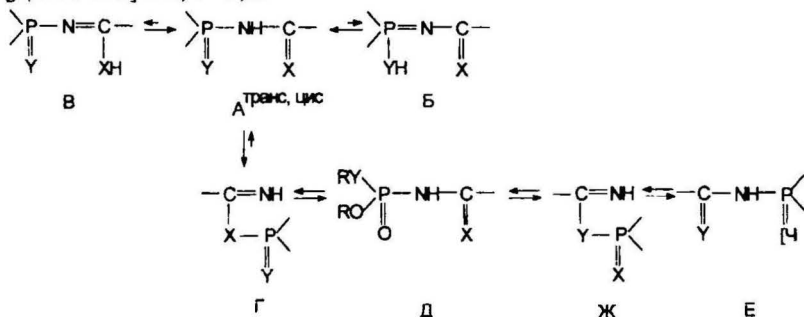
Таким образом, одни и те же тенденции обнаруживаются при низкотемпературных измерениях в растворах CD_3CN , CD_2Cl_2 , $(CD_3)_2CO$ и высокотемпературных - в $(CD_3)_2SO$.

Исследование методом ЯМР внутримолекулярных превращений N,N' -бис[дизизопропокс(тио)фосфориламидо(тио)карбонил]-1,10-диаз-18-краун-6 эфиров в растворах. Температурные исследования спектров ЯМР 1H , ^{13}C и ^{31}P краун-содержащих N-(тио)фосфорил(тио)мочевин (производных [ДА-18-К-6] эфиров) в растворах в диапазоне 193-353 К позволили выделить три устойчивых внутримолекулярных процесса: заторможенное вращение вокруг связи C-N, таутомерные переходы и конформационные превращения макрогетероцикла. В насыщенных растворах (40%), кроме того, обнаружено участие протона NH в образовании слабой внутримолекулярной водородной связи с атомами кислорода цикла.



Эволюционные изменения температурных спектров ЯМР, описывающие процесс заторможенного вращения вокруг связи C-N, оказались аналогичны с таковыми в N-(тио)фосфорил(тио)мидах. Нами установлено, что в производных [ДА-18-K-6] с X,Y=O,O и O,S соотношение транс:цис ротамеров зависит от типа растворителя, и доля транс-амидной формы увеличивается в более полярном CD₃CN. Производные с X,Y=S,S и S,O существуют исключительно в виде транс-ротамеров.

Совокупный анализ данных спектров ДЯМР ¹H, ¹³C и ³¹P в растворах CDCl₃, CD₃CN, CD₂Cl₂, (CD₃)₂CO позволил определить общую схему внутримолекулярного обмена, полно реализующуюся для производного [ДА-18-K-6] с X,Y=O,S:



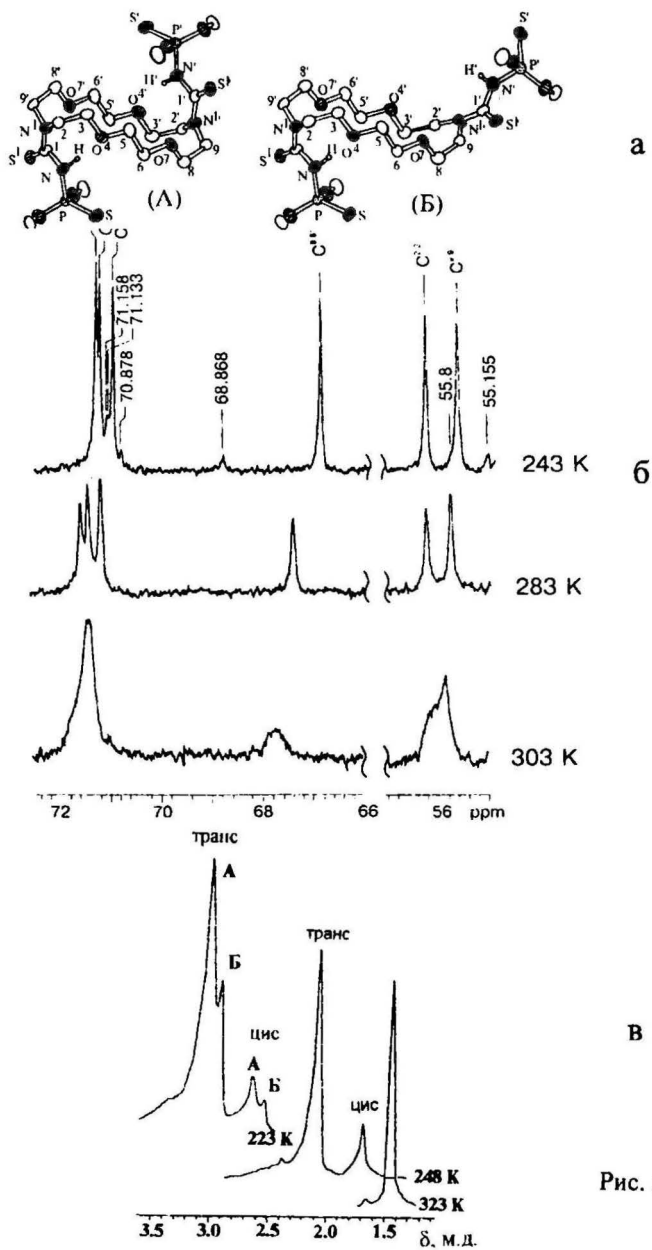
Анализом спектров ЯМР в различных растворителях мы установили, что для производного с X,Y=O,O схема обмена ограничена прототропными переходами (Б ↔ В), а в растворах производного с X,Y= S,S, кроме того, зафиксирована форма Г. Для производного с X,Y=S,O не исключен межмолекулярный характер обменных процессов, па что указывает чрезвычайно большая величина разности химических сдвигов амидного протона (3.6 м.д.) при бесконечном разбавлении в CDCl₃.

Температурные измерения спектров ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P показали, что процессы вращения вокруг связей C-N и таутомерные переходы сопровождаются конформационными превращениями макромолекул с «вымораживанием» двух структур - с транс- (А) и цис-транс-расположением (Б) N-заместителей относительно цикла с преимуществом centrosимметричной (А) (рис.5а). Эволюционное изменение спектров ЯМР ^{13}C в резонансной области циклических атомов углерода для производного с $\text{X}, \text{Y}=\text{S}, \text{S}$ - от уширенных синглетов OCH_2 и NCH_2 до двух наборов сигналов разной интенсивности - характеризуют этот процесс (рис. 5 б). Отнесение сигналов к каждой из форм сделано на основе оценки влияния γ -гош(транс)-аксиального(экваториального) эффектов N-заместителя на величины δ_{C} циклических атомов углерода.

Существенным дополнением к пониманию стереодинамических процессов в производных [ДА-18-К-6] эфиров являются данные температурных спектров ЯМР ^{31}P , изменения которых в резонансной области амидной формы, например, для производного с $\text{X}, \text{Y}=\text{O}, \text{O}$ поэтапно описывают торможение процесса вращения вокруг связи C-N (уширенный синглет \rightarrow дублет в интервале 323-248 К) и реализацию двух конформеров А и Б (рис. 5 в).

Фосфорилотропная перегруппировка в N,N-[диизопропокситио)фосфориламидо(тио)карбонил]-1,10-диаза-18-краун-6-эфире.

Обычно доля фосфорилотропной формы, образованной при миграции фосфорильной группы к гетероатому углерода, в N-(тио)фосфорил(тио)-амидах в растворах CD_3CN , CD_2Cl_2 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ невелика и с учетом низкой скорости протекания процесса почти не меняется с понижением температуры. Переход к более полярному растворителю, в принципе, мог бы повлечь за собой сдвиг равновесия в обратном направлении. Анализ экспериментальных данных ЯМР ^{31}P для N,N' - бис(диизопропокситио)фосфориламидокарбонил) - 1,10 - диаза - 18 - краун-6 эфира показал, что в интервале 293- 393 К молекула практически полностью персходит из амидной формы в фосфорилотропную. Процесс персхода сопровождается одновременной трансформацией сигналов соответствующих структурных элементов молекулы в спектрах ЯМР всех трех ядер и проанализирован подробно. Обязательным условием при анализе спектров был контроль за удовлетворительным соответствием между интегральными интенсивностями сигналов соответствующих форм, исключаяющим из рассмотрения влияние других факторов.



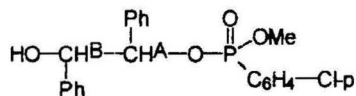
5. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P и конформационная структура гетероциклов малого и среднего размера

Данный раздел посвящен изучению структуры пяти-, шести- и восьмичленных фосфорсодержащих гетероциклов. Здесь же представлены результаты изучения структуры 2-моно- и 2,4-дизамещенных-1,3-диоксоланов, спектральные характеристики которых использовались для сравнительного анализа с аналогичными в спектрах ПМР 1,3,2-диоксафосфоланов. Основную информацию о конформационном состоянии циклических ФОС методом ЯМР была получена на основе анализа стереоспецифичных геминальных $^2J_{\text{HH}}$ и вицинальных констант спин-спинового взаимодействия $^3J_{\text{HH}}$ и $^3J_{\text{PH}}$.

Совокупность рассмотренных экспериментальных данных свидетельствует о том, что для 2-моно-, 2,4-дизамещенных 1,3-диоксоланов и пятичленных циклических производных арилфосфоновых кислот реализуется подвижное равновесие между различными формами, характерными для пятичленных циклов - конверт, полукресло и другие.

Нами изучена изомеризация арилфосфонатов фосфоланового ряда в соединения бензфосфориновой структуры. Осуществлению изомеризации благоприятствует два фактора: введение акцепторных заместителей в экзоциклическую часть фосфолана (при наличии акцепторных фенильных групп в гетероциклическом остоле) и повышение основности среды. Большая величина энергетического барьера (ΔG^\ddagger 114 кДж/моль) обуславливает факт раздельного существования двух изомеров - исходного вещества (2-арил-2-оксо-4,5-дифенил-1,3,2-диоксафосфоланов) и продукта изомеризации (бициклических оксафосфоринов), что благоприятно для изучения их методами спектроскопии ЯМР.

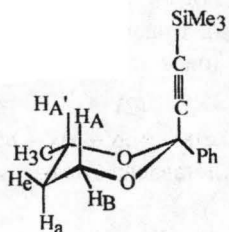
Сравнительный анализ ЯМР-спектральных характеристик гидроксиалкилфосфоната ациклического строения, являющегося аналогом возможного продукта гидролиза циклофосфоната, и бициклического продукта изомеризации



однозначно свидетельствует в пользу последнего, для которого методом ЯМР ^1H и ^{13}C и ^{31}P определена конформация "полукресло": По всей вероятности планарная орто-дизамещенная фениленовая группировка, входящая в состав шестичленного цикла, предопределяет такую конформа-

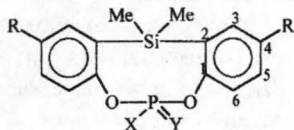
цию "полукресло", где ароматический фрагмент, атом фосфора и атом C^4 располагаются в одной плоскости.

Приведенные выше спектральные данные свидетельствуют о возможности изомеризации фосфолановых производных фенилфосфоновой кислоты в бициклические бензфосфорины, т.е. процесс протекает с расширением пятичленного кольца и приводит к производным кислотного строения по схеме широко известной в органической химии перегруппировки Кляйзена в ряду алкиленфениловых эфиров.



Далее рассмотрено строение с шестичленных гетероциклов с различным типом и местом замещения, существующих в конформации кресла. Произведена оценка торсионных углов. Сравнительный анализ данных ЯМР 1H , ^{13}C и РСА позволил установить, что для 4-метил-2-триметилсилил-2-R-1,3-диоксанов и 2-этинилзамещенных 2,4,4-триметил-1,3-диоксанов реализуется конформация кресла с аксиальной ориентацией этинильного заместителя у атома C^2 цикла.

Восьмичленные гетероциклы с двумя планарными фрагментами характеризуются высокой конформационной подвижностью и малым барьером инверсии цикла. В растворах они конформационно неоднородны и доминирующей является форма ванна-кресло. Анализ спектров ЯМР 4,5,7,8-дибензо-1,3,2,6-диоксафосфасилоцинов



показал, что при 298 К они находятся в состоянии конформационного равновесия. Результаты расчетов указывают на то, что глобальному минимуму на поверхности потенциальной энергии для всего ряда соответствует конформация ванна-кресло с экваториальной ориентацией экзоциклической связи P-X, за ней по энергии следует форма ванна-е.

Мы разработали простой способ определения числа компонентов быстрого конформационного обмена в гетероциклических системах (шести-, семи- или восьмичленные циклы), которые в растворах существуют в виде равновесия нескольких структур и характеризуются относительно низким барьером конформационных переходов. Изменение температуры раствора приводит к перераспределению содержания конформеров в смеси, и, следовательно, к изменению наблюдаемых усредненных спектральных характеристик. Сопоставляя изменения одного из параметров с изменениями любого другого, можно определить какое количество

компонентов (два или более) характеризует конформационную неоднородность данного соединения в растворе. В качестве таких параметров могут выступать химический сдвиг, разница химических сдвигов или константа спин-спинового взаимодействия. Проводить анализ можно как внутри одноименных параметров, так и сопоставляя разные спектральные характеристики. Для двухкомпонентного обмена наблюдаемый усредненный параметр u_{cp}' при некоторой температуре равен

$$u_{cp}' = p_1 u_1' + p_2 u_2' = p_1 u_1' + (1-p_1) u_2' \quad (1),$$

где u_1', u_2' - величины спектральных параметров (const) в индивидуальных конформациях, p_1, p_2 - заселенности этих форм. Для второго наблюдаемого усредненного спектрального параметра u_{cp}'' при той же температуре:

$$u_{cp}'' = p_1 u_1'' + (1-p_1) u_2'' \quad (2)$$

где u_1'', u_2'' - значения второго параметра в тех же конформерах - const. Связь между величинами u_{cp}'' и u_{cp}' может быть представлена выражением:

$$u_{cp}'' = \frac{c''}{c'} u_{cp}' - \frac{c''}{c'} u_2' + u_2'' = k u_{cp}' + C \quad (3)$$

($c' = u_1' - u_2'$, $c'' = u_1'' - u_2''$), имеющим вид линейной зависимости ($k = \frac{c''}{c'} = \text{const}$ и $C = -\frac{c''}{c'} u_2' + u_2'' = \text{const}$) и не подверженному ошибкам,

возникающим из-за неточности в определении температуры, поскольку u_{cp}' и u_{cp}'' определяются в идентичных условиях. Так, для 5,5-диметил-2-тиометил-2-тионо-1,3,2-диоксафосфоринана (рис. 6 а), 2-фенокси-1,5-дигидро-2,4λ⁵,3-бензодиоксафосфепин-2- и его 2-тиоксоаналога (рис. 6 б) зависимости величин констант $^3J_{\text{POCHЭКВ}}$ от $^3J_{\text{POCHАКС}}$ линейны и характеризуют двухкомпонентное равновесие для этих систем в растворах.

Для случая трехкомпонентного равновесия зависимость между u_{cp}' и u_{cp}'' нелинейна

$$\begin{aligned} u_{cp}'' &= \frac{c_2''}{c_2'} u_{cp}' + p_3 \left(c_3'' - \frac{c_3' c_2''}{c_2'} \right) + u_1' - \frac{c_2''}{c_2'} u_1' = \\ &= A u_{cp}' + B p_3 + C, \end{aligned} \quad (4)$$

($c_2' = u_2' - u_1'$; $c_2'' = u_2'' - u_1''$; $c_3' = u_3' - u_1'$; $c_3'' = u_3'' - u_1''$ и $A = \text{const}$; $B = \text{const}$ и $C = \text{const}$), поскольку в выражение (4) входит величина p_3 , зависящая от температуры. Отклонение от линейности будет тем значительнее, чем больше температурный интервал измерения усредненных ЯМР параметров.

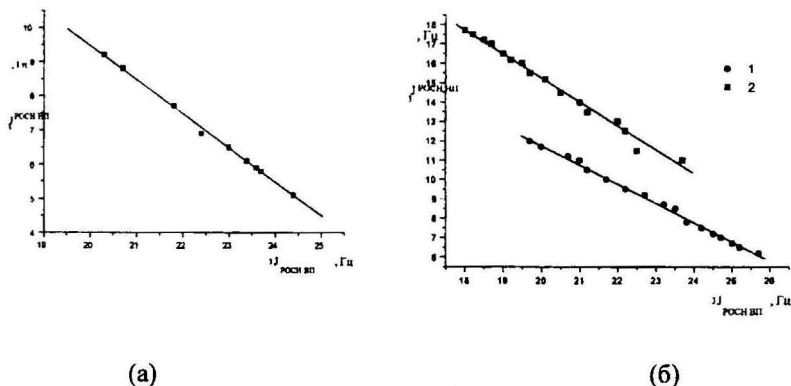
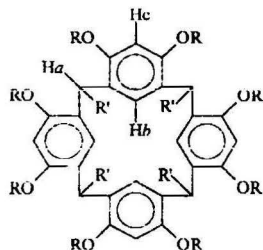


Рис. 6. График зависимости величин ${}^3J_{\text{ROC}}$ нэkv от ${}^3J_{\text{ROCHакс}}$.

6. ЯМР ${}^1\text{H}$ и ${}^{13}\text{C}$ исследование динамических свойств замещенных каликс [4]аренов

Исследование методами спектроскопии ЯМР внутримолекулярных превращений производных каликс[4]аренов в растворах и сравнение полученных результатов с данными других физических методов исследования (ИК, РСА) показало, что в зависимости от типа и места замещения реализуются конформации конус, ванна (1,3-альтернат) и частичный конус. Идентификация формы цикла непосредственно связана с определением спектральных признаков каждой из конформаций.

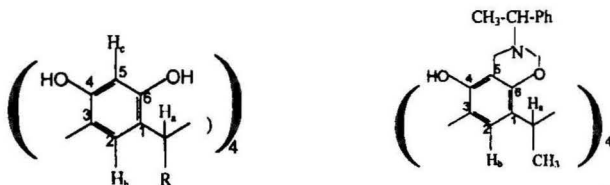


Анализ спектров октазамещенных производных тетраонилкаликсрезорцинол[4]аренов $[\text{R}=\text{H}, \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CN}, \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}, \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}, \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5, \text{R}'=\text{C}_6\text{C}_{19}]$ показал, что при 298 К эти соединения находятся в состоянии обмена двух эквивалентных форм ванна. Своеобразие строения заместителей у

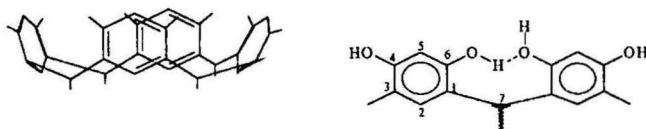
ареновых колец не оказывает влияния на конформационный обмен при 298 К. Однако наличие спектральных признаков, свидетельствующих о подвижности заместителей, приводит к выводу о необходимости деталь-

ного изучения их влияния на динамические свойства производных каликс[4]аренов

Конформационные свойства каликс[4]резорциноларенов. С целью изучения конформационных свойств производных каликсрезорцинол-[4]арена, различающихся размером заместителя ($R = CH_3, C_9H_{19}, CH_3, C_{11}H_{23}, C_6H_5O(CH_2)_{17}CH_3$) в связующем фрагменте, проанализированы температурно-зависимые (353-233К) спектры ЯМР 1H и ^{13}C . В растворах в CD_3CN триплетность сигнала H_a , эквивалентность протонов H_b , H_c ,



синглетность сигналов групп OH (ЯМР 1H), а также атомов углеродов $C^{1,3}$ и $C^{4,6}$ (ЯМР ^{13}C) в четырех ареновых кольцах свидетельствуют о том, что соединения имеют конформацию конус, стабилизированную внутримолекулярной водородной связью между протонами групп OH соседних ареновых колец.



Другая динамика водородного обмена наблюдается в растворах $CDCl_3$ (рис.7).

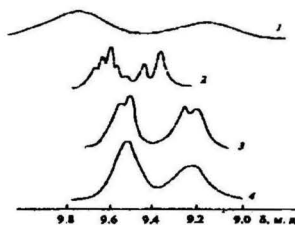


Рис.7. Эволюция температурных спектров ЯМР 1H гидроксильных протонов каликс[4]резорциноларена ($R = C_{11}H_{23}$). Т, К: 1 - 213, 2 - 296, 3 - 313, 4 - 333.

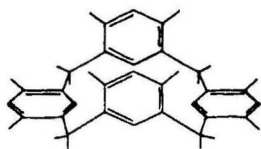
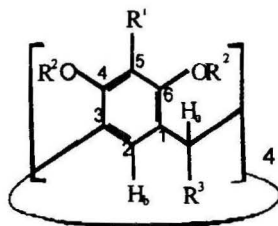
Здесь последовательное усложнение спектра ЯМР 1H протонов OH с понижением температуры может быть связано с нарушением симметрии макроцикла, вызванной как асимметричностью самой конформации конус, так и образованием внутри-, а возможно, и межмолекулярных ассоциатов, различно ориентированных относительно оси молекулы (внутри или вне). Ис-

следование конформационной структуры соединения в твердой фазе с помощью ЯМР ^{13}C КП/ВМУ показало близость значений химических сдвигов δ_{C} в спектрах твердой фазы и растворов.

Динамические свойства некоторых различно замещенных каликс[4]аренов

R^1	R^2	R^3
$\text{H} (\text{H}_c)$	$\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_9\text{H}_{19} (\text{a})$
$\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	H	$\text{CH}_3 (\text{б})$
$\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	H	$\text{C}_9\text{H}_{19} (\text{в})$

Проанализированы спектры ЯМР ^1H и ^{13}C соединений (а-в), представляющих интерес с точки зрения возможного проявления конформационной неоднородности, обусловленной различием в замещении составляющих структурных фрагментов. Для соединения (а) в спектрах ЯМР ^1H интервале температур 298-383 К зафиксирован быстрый обмен между двумя эквивалентными конформациями ванна с симметрией C_{2v} , а при понижении температуры до 203 К “вымораживается” спектр индивидуальной конформации ванна, где два противоположных ареновых кольца находятся как бы в плоскости цикла, а два других расположены вертикально ($\Delta G^\ddagger_{228} 44.52 \text{ кДж/моль}$).



Спектральным признаком этого является удвоение (с одинаковой интенсивностью) сигналов протонов при $\text{C}^{2,5}$ (^1H) и атомов углерода ареновых колец C^2 , $\text{C}^{4,6}$ (^{13}C), характеризующее в каждой паре сигналов вертикальные и горизонтальные части молекулы.

Для аминопроизводных каликсаренов (б,в), различающихся заместителями в связующем фрагменте, в интервале 193-383 К реализуется конусообразная конформация. Стабилизирующим фактором ее устойчивости является участие протонов ОН соседних ареновых колец попарно в двух внутримолекулярных процессах. Первый протекает в интервале 290-213 К и связан с образованием внутримолекулярной водородной связи (ВМВС) протона одной из гидроксильных групп с атомом кислорода другой, что приводит к нарушению симметрии макроцикла и неэквивалентности химических сдвигов атомов $\text{C}^{4,6}$ (^{13}C). Второй процесс протекает в интервале 273-193 К, связан с замедлением процесса инверсии атома азота и формированием ВМВС типа $\text{OH} \dots \text{N}$, что приводит к слабому сдвигу этого протона.

Простые и сложные (Br, Bu-t OCH₂CH₂NH₂, OCH₂C₂H₅) эфиры р-замещенных каликс[4]аренов в растворах CDCl₃ и толуола существуют в виде единственной конформации конус. Увеличение размера заместителей при C²⁽²⁾ [OH, OPr, OCH₂CH₂NH₂, OCH₂CH₂NHC(CH₃)₂P(O)(OC₂H₅)₂] затрудняет инверсию макроцикла и оказывает стабилизирующее влияние на конформацию конус.

Наоборот, увеличение размера заместителей при C⁵ приводит к структурной перестройке этих молекул и реализации конформации частичный конус, которая надежно идентифицируется с помощью спектров ЯМР ³¹P. Причиной реализации этой конформации являются несвязанные стерические взаимодействия объемных р-заместителей, дестабилизирующие конформацию конус. Однако повышение температуры до 333 К приводит к трансформации конформации ч. конус в конус.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые методами ДЯМР ¹H, ¹³C и ³¹P и расчетного моделирования (полуэмпирические квантово-химические расчеты) обнаружены и детально изучены новые типы внутримолекулярных перегруппировок в N-(тио)фосфорил(тио)амидах и N-дифосфорилированных амидах в растворах.
- Обоснована общая схема внутримолекулярных процессов, включающая вращение вокруг связей C-N и P-N, прототропию, фосфорилотропию, ацилотропию и перегруппировку P-S→P=O.
- Изучена N-бензоил(ацетил)амидотиофосфат→N-тиобензоил(ацетил)-амидофосфатная перегруппировка в растворах, протекающая как переход одной сложной динамической системы в другую. Выявлены, проанализированы и объяснены причины необратимости этого процесса. Доказана предпочтительность анти-клиальной ориентации связей C=O и P=S.
- Обобщение экспериментальных (ЯМР) данных позволяет осуществить прогноз о предпочтительности различных внутримолекулярных переходов, установить причины стабилизации транс- и цис, транс-ротамеров в бензамидах и ацетамидах.
- Установлено, что энергетические, геометрические и электронные характеристики таутомерных форм, полученные путем расчетного моделирования, коррелируют с параметрами спектров ЯМР - δ_P, ³J_{POCH} и ²J_{PNH}.

- Определена общая схема внутримолекулярного обмена для производных N-дифосфорилированных амидов в растворах. Установлено, что, в отличие от симметрично замещенных, в несимметрично замещенных производных фосфамидо-фосфимидная перегруппировка носит обратимый характер.
- 2. Впервые проведено полное всестороннее исследование методом ДЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P и двумерной спектроскопии ЯМР ^1H (NOESY) строения и динамических свойств N-(тио)фосфорил(тио)мочевин, содержащих краун- и открытоцепной фрагменты, в растворах.
- Установлено, что в краун-содержащих N-(тио)фосфорил(тио)мочевинах таутомерные переходы (прототропия, фосфорилотропия) сопровождаются вращением вокруг связи C-N и конформационными превращениями макромолекул.
- Показано, что конформацией 18-тичленного макрогетероцикла является симметричная структура с транс- (доминирующая) и дис, транс-расположением N-заместителей относительно цикла.
- Впервые идентифицирована фосфорилотропная перегруппировка в краун-содержащих N-(тио)фосфорил(тио)мочевинах.
- Определена схема сложного внутримолекулярного обмена с участием амидной, двух имидных (за счет образования внутримолекулярной водородной связи), фосфорилотропной с Z,E-изомерией относительно связи C=N и двух конформационных форм макромолекулы в N-(тио)фосфорил(тио)мочевинах, содержащих открытоцепной фрагмент; установлено, что амид-амидный обмен существенно ограничивает процессы вращения; показано, что по мере возрастания сольватирующей способности растворителя в ряду $\text{CD}_3\text{CN} > \text{CD}_2\text{Cl}_2 > (\text{CD}_3)_2\text{CO} > (\text{CD}_3)_2\text{SO}$ облегчается разрыв внутримолекулярных водородных связей и равновесие смещается в сторону более устойчивой в данных условиях формы.
- Установлено, что N-(тио)фосфорил-S-органилбензимидазотиоаты в растворах существуют в виде E-изомеров $[\text{Ph} \text{ и } \text{P}(\text{X})(\text{OR})_2]$ относительно связи C=N]. Увеличение размера S-заместителя приводит к реализации двух конформационных структур с различным расположением двух имидотиольных фрагментов относительно него.
- 3. Проведен конформационный анализ ряда пяти-, шести- и восьми-членных гетероциклов, содержащих и не содержащих внутрициклический атом фосфора; на основе сопоставления температурных изменений усредненных ЯМР-спектральных характеристик разработан и апробирован способ определения числа конформеров, участвующих в быстром конформационном обмене.

- Экспериментально и теоретически установлено, что 4,5,7,8-дibenзо-1,3,2,6-диоксафосфасилоцины характеризуются в растворах конформационным равновесием форм ванна-кресло \leftrightarrow ванна с экваториальной ориентацией одинарной связи у атома фосфора.
 - Методами ЯМР ^1H и рентгеноструктурного анализа для производных 2-этинилзамещенных 1,3-диоксанов определена конформация кресла с аксиальным расположением этинильного фрагмента.
 - Анализом значений вицинальных КССВ $^3J_{\text{HH}}$ и $^3J_{\text{POCH}}$ установлено, что 2-моно-, 2,4-дизамещенные 1,3-диоксоланы и 2-оксо-2-R-4,5-дифенил-1,3,2-диоксафосфоланы в растворах существуют в виде конформационного равновесия различных форм, характерных для пятичленных гетероциклов.
 - Установлена возможность осуществления необратимой изомеризации пятичленных циклических эфиров арилфосфоновых кислот в бициклические бензоксафосфорины, обладающие кислотной OH-функцией.
4. Методами спектроскопии ДЯМР изучены внутримолекулярные превращения некоторых производных каликс[4]аренов в растворах. Показано, что в зависимости от типа и места замещения реализуются конформации конус, ванна (1,3-альтернат) и частичный конус. Установлены причины, стабилизирующие каждую из конформаций:
- конформация конус в каликсрезорцинол[4]аренах стабилизируется за счет образования внутримолекулярных водородных связей групп OH соседних ареновых колец и увеличения размера заместителя в связующем фрагменте;
 - увеличение размера заместителя у атомов $\text{C}^{4,6}$ аренового кольца приводит к дестабилизации конформации конус и реализации формы ванна; образованию формы 1,3-альтернат (два кольца вверх, два - вниз) препятствуют длинноцепочечные заместители (C_9H_{19}) в связующем фрагменте, затрудняющие инверсию макроцикла;
 - увеличение размера заместителя в р-положении кольца дестабилизирует конформацию конус и способствует его трансформации в частичный конус; дополнительный стабилизирующий вклад в эту конформацию вносит увеличение размера заместителя при C^2 , препятствующее инверсии макроцикла.

Основное содержание работы опубликовано в следующих работах:

1. Самитов Ю.Ю., Мусавилов Р.С., Каратаева Ф.Х., Кантор Е.А., Рахманкулов Д.Л., Никифорова Н.А. Синтез и спектры ЯМР ^1H и ^{13}C 2-алкил-4,4-диметил-1,3-диоксанов. ЖОрХ. 1978. Т. 14. Вып. 12. С. 2483-2487.

2. Торклер Д., Каратаева Ф.Х., Самитов Ю.Ю., Кульневич В.Г. Спектры ЯМР ^1H , конфигурация и конформации 2-моно- и 2,4-дизамещенных 1,3-диоксоланов. ХГС. 1980. N 12. С. 1613-1617.
3. Каратаева Ф.Х., Забиров Н.Г., Шамсевалеев Ф.Ф., Черкасов Р.А. ЯМР спектральное исследование протонного обмена в N-фосфорилированных амидах и тиоамидах. Тез. докл. III Всесоюзн. конф. "Спектроскопия ЯМР тяжелых ядер элементоорганических соединений". Иркутск, 1989. С. 29.
4. Каратаева Ф.Х., Забиров Н.Г., Шамсевалеев Ф.Ф. Изучение внутримолекулярных перегруппировок в N-фосфорилированных амидах и тиоамидах методом ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P . Тез. докл. III Всесоюзной школы-семинара "Применение ЯМР в химии и нефтехимии". Волгоград, 1990. С. 90.
5. Косулина Т.П., Каратаева Ф.Х., Хаяров А.И., Кульневич В.Г. Конформационный анализ 2-метил-2-этилен-диоксанов методом ЯМР. Тез. докл. Всесоюзного совещания "Гетероциклические соединения". Краснодар, 1990. С. 12.
6. Кадыров Р.А., Извеков А.И., Аршинова Р.П., Каратаева Ф.Х. Синтез и конформационное поведение дибензо-1,3,2,6-диоксафосфасилацинов. Тез. докл. VII Всесоюзн. конф. по химии и технологии производства и практического примен. орг. соединений. Тбилиси, 1990. Ч 1. С. 26.
7. Каратаева Ф.Х., Кушниковская И.К., Пацановский И.И., Ишмаева Э.А. Конформации 4-фенил-4-оксо-1,4-оксафосфоринана в растворе. ЖОХ. 1991. Т. 61. Вып. 11. С. 2562-2566.
8. Кадыров Р.А., Извеков А.И., Каратаева Ф.Х., Хайнике И., Аршинова Р.П. Конформации 4,5,7,8-дибенз-1,3,2,6-диоксафосфасилоцинов. ЖОХ. 1992. Т. 62. Вып. 11. С. 2502-2507.
9. Karatayeva F.Kh., Aganov A.V., Zabirot N.G., Galiullina N.F., Sherbakova V.A. Study of dynamic properties of N,N-bis(diisopropoxyaminocarbonyl)-1,10-diaza-18-crown-6 by ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR spectroscopy. Abstr. of 10th European Symposium on Polymer Spectroscopy. St. Petersburg, 1992. P-B24.
10. Каратаева Ф.Х., Аганов А.В., Галиуллина Н.Ф., Забиров Н.Г., Черкасов Р.А. Изучение строения краун-содержащих N-(тио)фосфорил(тио)мочевин методом ЯМР ^1H . ЖОХ. 1993. Т. 63. Вып. 11. С. 2591-2594.
11. Каратаева Ф.Х., Галиуллина Н.Ф., Аганов А.В., Забиров Н.Г., Щербакова В.А. ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P -исследование внутримолекулярных процессов в N,N'- бис(диизопропоксифосфориламидокарбонил)-1,10-диаза-18-краун-6. ЖОХ. 1993. Т. 63. Вып. 11. С. 2595-2602.

12. Каратаева Ф.Х., Галиуллина Н.Ф., Аганов А.В. Изучение динамических свойств краун-содержащих N-(тио)фосфорил-(тио)мочевин методом ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P . Тез. докл. конф. Применение радиоспектроскопических методов в физике, химии, биологии и медицине. Киев (Украина), 1993. С. 35.
13. Каратаева Ф.Х., Галиуллина Н.Ф., Аганов А.В. Изучение внутримолекулярной динамики краун-содержащих N-(тио)фосфорил(тио)мочевин методами ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P . Новости ЯМР в письмах. 1994. Вып. 4. С. 24-27.
14. Karatayeva F.Kh., Zaripov R.F., Klochkov V.V., Aganov A.V. NMR ^1H , ^{13}C , ^{31}P investigations of the rotational processes around C-N bond in some amides. Abst. of AMPERE congress "Magnetic resonance and related phenomena". Kazan, 1994. Vol. 2. P. 788-789.
15. Karatayeva F.Kh., Aganov A.V., Galiullina N.F. Nuclear magnetic resonance study of the solution structure of 18-membered heterocycle. Abst. of AMPERE congress "Magnetic resonance and related phenomena". Kazan, 1994. Vol. 2. P. 786-787.
16. Каратаева Ф.Х., Клочков В.В. ЯМР ^1H и ^{13}C исследования строения некоторых кислых бензоксафосфоринанов. Материалы Всерос. совещания "Физико-химические методы исслед. структуры и динам. молекулярных систем". Йошкар-Ола, 1994. Ч. 1. С. 159-160.
17. Зарипов Р.Ф., Каратаева Ф.Х., Забиров Н.Г., Клочков В.В. Изучение процессов вращения вокруг связей C-N и P-N в N,N'-бис(тио)фосфорил(тио)мочевинах, содержащих открытоцепной фрагмент. Новости ЯМР в письмах. 1995. N 1. С. 99-100.
18. Каратаева Ф.Х., Аганов А.В., Забиров Н.Г. Исследование динамических процессов в растворах дифосфорилированных амидов. Данные ДЯМР ^1H , ^{31}P . Новости ЯМР в письмах. 1995. N 1. С. 101-102.
19. Каратаева Ф.Х., Аганов А.В., Галиуллина Н.Ф. ДЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P интерпретация внутримолекулярной подвижности N,N'-бис(R)-1,10-диаза-18-краун-6. Новости ЯМР в письмах. 1995. N 1. С. 103-104.
20. Овчинников В.В., Каратаева Ф.Х., Черкасов Р.А. Перегруппировка 2-арил-2-оксо-4,5-дифенил-1,3,2-диоксафосфоланов. Строение и свойства кислых бензоксафосфоринанов. ЖОХ. 1995. Т. 65. Вып. 3. С. 412-425.
21. Косулина Т.П., Ольховская Л.И., Кульневич В.Г., Каратаева Ф.Х. 2-Фенил (гетерил) замещенные соли 1,3-диоксанов в реакции с триметилсиллэтилгетерилмагнийбромидом. ЖОХ. 1995. Т. 31. Вып. 11. С. 1711-1714.
22. Каратаева Ф.Х., Аганов А.В., Клочков В.В. Динамические свойства некоторых полифункциональных ФОС со связью P-N, содержащих мак-

- роциклический и открытоцепной фрагменты. Тез. докл. IV Всерос. семинара по спектроскопии ЯМР. Москва, 1995. С. 56.
23. Karataeva F.Kh., Zabirotov N.G., Aganov A.V. NMR Investigation of the Rotational Processes Around P-N and C-N Bonds in Some Phosphoryl Amides. Abstr. of XXth international symposium macrocyclic chemistry. Jerusalem, Israel, 1995. P. 39.
 24. Karataeva F.Kh., Zabirotov N.G., Aganov A.V. NMR Study of solution structure of 18-membered heterocycle. Abstr. of XXth international symposium macrocyclic chemistry. Jerusalem, Israel, 1995. P. 39.
 25. Каратаева Ф.Х., Давлетшина Г.Д., Стибор И., Казакова Э.Х., Пинхасик Е.М., Коновалов А.И., Клочков В.В. Изучение структуры некоторых октазамещенных производных тетранонилкаликсрезор-динол[4]аренов. Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. Й-Ола-Казань-Москва, 1996. Ч. 3. С. 3 - 6.
 26. Каратаева Ф.Х., Галиуллина Н.Ф., Аганов А.В. Динамические свойства некоторых полифункциональных ФОС с Р-Н связью, содержащих макроциклический фрагмент. Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. Й-Ола-Казань-Москва, 1996. Ч. 3 С. 7-11.
 27. Каратаева Ф.Х., Аганов А.В., Забиоров Н.Г., Клочков В.В. Изучение внутримолекулярной подвижности N,N'-бис(тио)фосфорил(тио)мочевины, содержащей открытоцепной фрагмент. Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. Й-Ола-Казань-Москва, 1996. Ч. 3. С. 12-14.
 28. Karatayeva F.Kh., Aganov A.V. Dynamic properties of thiophosphoryl amides containing open-chained fragment. Date of NMR ^1H , ^{13}C , ^{31}P . Abstr. of 13th European experimental NMR Conference. Paris, France, 1996. P. 173.
 29. Aganov A.V., Karatayeva F.Kh. Date of DNMR ^1H , ^{13}C , ^{31}P interpretation of the intramolecular mobility in some phosphoryl amides. Abstr. of 13th European experimental NMR Conference. Paris, France, 1996. P. 174.
 30. Karatayeva F.Kh., Zabirotov N.G. NMR ^1H , ^{13}C and ^{31}P study of the solution structure of 18-membered heterocycles. Abstr. of 5th International Summer School on Supramolecular Chemistry, Ustron, Poland, 1996. P. 33.
 31. Karatayeva F.Kh., Aganov A.V., Kaschevarov S.V., Zabirotov N.G., Klochkov V.V. Investigation of the intramolecular mobility of N,N'-bis(thio)phosphoryl(thio)urea containing open chained fragment. Abstr. of XI International Conference on chemistry of phosphorus compounds. Kazan, Russia, 1996. P. 203.
 32. Karatayeva F.Kh., Aganov A.V., Zabirotov N.G. DNMR ^1H , ^{13}C and ^{31}P interpretation of intramolecular rearrangement of 18-membered heterocycles.

Abstr. of XI International Conference on chemistry of phosphorus compounds. Kazan, Russia, 1996. P. 204.

33. Karatayeva F.Kh., Zabiroy N.G., Abdrahmanova A.Kh. Investigation of dynamic processes in solution of diphosphorylamides. Date of DNMR ^1H , ^{31}P . Abstr. of XI International Conference on chemistry of phosphorus compounds. Kazan, Russia, 1996. P. 205.

34. Косулина Т.П., Каратаева Ф.Х., Заводник В.Е. Стереохимия 2-силилэтинил-2,4,4-триметил-1,3-диоксанов. Тез. докл. Всерос. конф. "Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений". Иркутск, 1996. С. 12.

35. Каратаева Ф.Х., Галиуллина Н.Ф., Аганов А.В. Изучение динамических свойств N,N'-бис(диизопропокситиофосфориламидо-тиокарбонил)-1,10-диаза-18-краун-6 методом ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P . Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. Й-Ола-Казань-Москва, 1997. Ч. 2. С. 164 - 167.

36. Каратаева Ф.Х., Рахматуллин А.И., Аганов А.В. ЯМР ^1H и ^{13}C исследование динамических свойств некоторых различно замещенных каликс[4]аренов. Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. Й-Ола-Казань-Москва, 1997. Ч. 2. С. 168 - 171.

37. Каратаева Ф.Х., Клочков В.В. Конформационные свойства тетразамещенных каликс[4]резорпиноларенов. Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. Й-Ола-Казань-Москва, 1997. Ч. 2. С. 172 - 173.

38. Каратаева Ф.Х., Муслинкина Л.А. Строение некоторых N-(тио)фосфорил(тио)карбониламидов. Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. Й-Ола-Казань-Москва, 1997. Ч. 2. С. 177 - 178.

39. Каратаева Ф.Х., Забиroy Н.Г., Клочков В.В. Структура и внутримолекулярная подвижность N-(тио)фосфорил(тио)амидов. III. Исследование методом спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P структуры N-диизопропокси(тио)фосфорил(тио)бензамидов. ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 7. С. 1080-1084.

40. Karatayeva F.Kh., Rachmatullin A.I., Litvinov I.A., Kataeva O.N., Kazakova E.Kh., Davletshina G.D., Aganov A.V., Klochkov V.V. X-ray data, NMR ^1H and ^{13}C investigation of dynamic properties of octaethoxycarbonylmethoxy-1,8,15,22-tetraethoxynylcalix[4]resorcinolarene. Abstr. of 4th International Conference on Calixarenes, Parma, Italy, 1997. P. 105.

41. Karatayeva F.Kh., Kazakova E.Kh., Klochkov V.V., Konovalov A.I. NMR ^1H and ^{13}C interpretation of the structure and stereodynamics of some calix[4]resorcinolarenes. Abstr. of 4th International Conference on Calixarenes. Parma, Italy, 1997. P. 106.

42. Karatayeva F.Kh. Zabirov N.G. The structure and dynamic properties of N,N'-bis [diisopropoxy(thio)phosphorylamido(thio)carbonyl]-1,10-diaza -18-crown-6. Date of NMR ^1H , ^{31}P . Abstr. of 7th International Seminar on Inclusion Compounds. Pardubice, Czech Republic, 1997. P. 87.
43. Karatayeva F.Kh., Kazakova E.Kh. DNMR ^1H and ^{13}C interpretation of the structure and stereodynamics of some octasubstituted calixresorcinol[4]arenes. Abstr. of 7th International Seminar on Inclusion Compounds. Pardubice, Czech Republic, 1997. P.88.
44. Karatayeva F.Kh., Rachmatullin A.I., Kazakova E.Kh., Aganov A.V., Klochkov V.V. NMR ^1H and ^{13}C investigation of dynamic properties of octaethoxycarbonyl-methoxy-1,8,15,22-tetranonylcalix[4]resorcinolarene. Abstr. of 7th International Semi-nar on Inclusion Compounds. Pardubice, Czech Republic, 1997. P.89.
45. Каратаева Ф.Х., Муслинкина Л.А. Полуэмпирические расчеты конформационных и таутомерных форм N-(тио)фосфорил(тио)-карбониламидов. Тез. докл. V Всероссийского семинара по спектроскопии ЯМР. Москва, 1997. С. 67.
46. Каратаева Ф.Х., Рахматуллин А.И., Аганов А.В. Исследование динамических свойств некоторых различнозамещенных каликс [4]аренов. Данные ЯМР ^1H и ^{13}C . Тез. докл. V Всерос. Семина. по спектроск. ЯМР. Москва, 1997. С. 72.
47. Каратаева Ф.Х., Аганов А.В. ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P интерпретация динамических свойств краун-содержащих N-(тио)фосфорил(тио)карбониламидов. Тез. докл. V Всерос. семинара по спектроскопии ЯМР. Москва, 1997. С. 26.
48. Каратаева Ф.Х., Ключков В.В. Структура тетразамещенных каликс [4]резорциноларенов в растворах. Тез. докл. V Всерос. семинара по спектроскопии ЯМР. Москва, 1997. С. 71
49. Давлетшина Г.Р., Стибор И., Казакова Э.Х., Пинхасик Е.М., Каратаева Ф.Х., Коновалов А.И. Синтез и структура нкоторых октазамещенных производных тетранонилкалаксрезорцинол[4] аренов. ЖОХ.1997. Т.67. Вып.12. С.2023-2027.
50. Каратаева Ф.Х., Казакова Э.Х., Ключков В.В. Изучение структуры каликсрезорцинол[4]аренов методом ЯМР ^1H и ^{13}C . ЖОХ. 1998. Т. 68. Вып. 5. С. 833-836.
51. Каратаева Ф.Х., Галиуллина Н.Ф., Аганов А.В., Забиров Н.Г. Структура и внутримолекулярная подвижность N-(тио)фосфорил-(тио)амидов. IV. Исследование динамических процессов в растворах N,N'-

бис(диизопропоксифосфорил-амидокарбонил)-1,10-диаза-18-краун-6 методом ^1H , ^{13}C и ^{31}P . ЖОХ. 1998. Т. 68. Вып. 5. С. 788-792.

52. Каратаева Ф.Х., Рахматуллин А.И., Аганов А.В., Морозова Ю.Э., Казакова Э.Х. ЯМР ^1H и ^{13}C исследование динамических свойств некоторых различно замещенных каликс[4]аренов. ЖОХ. 1998. Т.68. Вып. 5. С. 837-841.

53. Karatayeva F.Kh., Aganov A.V., Klochkov V.V. Dynamic NMR ^1H , ^{13}C , ^{31}P spectroscopy of the crown containing N-(thio)phosphoryl(thio)ureas. Applied Magnetic Resonance. 1998. Vol. 14. N 4. P. 545-558.

54. Ключков В.В., Шайхутдинов Р.А., Каратаева Ф.Х. Определение числа компонентов быстрого конформационного обмена в гетероциклических системах методом ЯМР. ЖОХ. 1998. Т. 68. Вып. 11. С. 1931-1934.

55. Каратаева Ф.Х., Ключков В.В. Геминальная $^2J_{\text{PNH}}$ и вицинальная $^3J_{\text{РОСН}}$ константы спин-спинового взаимодействия и идентификация таутомерных форм в спектрах ЯМР ^{31}P без развязки от протонов в растворах N-фосфориламидов. Сб. статей «Структура и динамика молекулярных систем». Йошкар-Ола-Казань-Москва, 1998. Ч. 2. С. 24-27.

56. Каратаева Ф.Х., Галиуллина Н.Ф., Аганов А.В. Влияние стерических и электронных факторов на внутримолекулярную динамику краун-содержащих N-фосфориламидов. Сб. статей "Структура и динамика молекулярных систем". Йошкар-Ола-Казань-Москва, 1998. Ч. 3 С. 11-14.

57. Ключков В.В., Шайхутдинов Р.А., Каратаева Ф.Х. Сб. ст. "Структура и динамика молекулярных систем". Йошкар-Ола-Казань-Москва, 1998. Ч. 1 С. 18-24.

58. Каратаева Ф.Х., Стойков И.И., Антипин И.С. Структура простых и сложных эфиров p-замещенных каликс[4]аренов. Данные ЯМР ^1H и ^{13}C . Материалы IV Всерос. семинара по магнитному резонансу «Спектроскопия и томография». Ростов-на-Дону, 1998. С. 3.

59. Каратаева Ф.Х. Исследование внутримолекулярных процессов в растворах N-фосфориламидов методом ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P . Материалы IV Всерос. семинара по магнитному резонансу «Спектроскопия и томография». Ростов-на-Дону, 1998. С. 32.

60. Каратаева Ф.Х., Рахматуллин А.И., Аганов А.В. Структура и динамика некоторых различнозамещенных каликс[4]аренов. Материалы IV Всерос. семинара по магнитному резонансу «Спектроскопия и томография». Ростов-на-Дону, 1998. С. 31.

61. Karatayeva F.Kh., Stoikov I.I., Antipin I.S. Investigation of the structure of the ethers and esters of p-Substituted calix[4]arenes. Abstr. of Xth International Symposium on molecular recognition and inclusion. Warsaw, Poland, 1998. P-5-2.

62. Каратаева Ф.Х., Ключков В.В. Структура и внутримолекулярная подвижность N-(тио)фосфорил(тио)амидов. V. Исследование динамических свойств краун-содержащих N-(тио)фосфорил(тио)амидов методом ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P . ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 7. С. 1175-1182.
63. Каратаева Ф.Х. Структура и внутримолекулярная подвижность N-(тио)фосфорил(тио)амидов. VI. Интерпретация методом спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P фосфорилотропной перегруппировки в N,N'-бис(диизопропокситиофосфо-риламидокарбонил)-1,10-диаза-18 -краун-6-эфире в растворе ДМСО. ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 7. С. 1183-1187.
64. Karatayeva F.Kh. NMR study of the structure and mobility of the crown containing N-(thio)phosphoryl(thio)ureas. Abstr. of the XII International conference on chemistry of phosphorus compounds. Kyiv, Ukraine, 1999. P. 76.
65. Klochkov V.V., Karatayeva F.Kh. Analysis of spin multiplets in spectra NMR without proton decoupling of N-phosphorylamides. Abstr. of the XII International conference on chemistry of phosphorus compounds. Kyiv, Ukraine, 1999. P. 83.
66. Karatayeva F.Kh., Muslinkina L.A. Semiempirical Calculations of the isomeric and tautomeric forms of N-phosphorylamides Abstr. of the XII International conference on chemistry of phosphorus compounds. Kyiv, Ukraine, 1999. P. 77.
67. Каратаева Ф.Х., Галиуллина Н.Ф., Аганов А.В. Исследование строения N,N'-бис(тио)фосфорил(тио)мочевины, содержащей открытоцепной фрагмент методом спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P . Сб. тез. VI Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем». Яльчик, 1999. С. 108.
68. Каратаева Ф.Х. Структура и динамика N-диизопропокси(тио)фосфорил(тио)метиламидов. Данные ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P . Сб. тез. VI Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем». Яльчик, 1999. С. 124.
69. Каратаева Ф.Х. Структура и внутримолекулярная подвижность N-(тио)фосфорил(тио)амидов. VII. Структура и динамика N-диизопропокси(тио)фосфорил(тио)ацетамидов. ЖОХ. 2000. Т. 70. Вып. 3. С. 433-438.

Каратаева

700

Отпечатано на ризографе.
Бумага офсет. Заказ ФФ 3/05.
Тираж 100 экз. ООП ТРО ВОИ т.: 31-55-02